UEBER DIE

LAGE DER ABSORPTIONSSTREIFEN UND LICHTEMPFINDLICHKEIT ORGANISCHER FARBSTOFFE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ERLANGEN

VORGELEGT

VON

E. VOGEL.

AUS BERLIN.

LEIPZIG,

JOHANN AMBROSIUS BARTH.

1891.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Ueber die Verschiebung der Absorptionsstreifen organischer Farbstoffe durch Substitution von Wasserstoffatomen durch andere Elemente oder Gruppen liegen bereits mehrere Untersuchungen vor.[1]) Namentlich G. Krüss verdanken wir zahlreiche Untersuchungen in dieser Richtung.

H. W. Vogel wies bei methylirten Azofarbstoffen nach, dass auch die Stellung der substituirenden Gruppen einen wesentlichen Einfluss auf die Grösse der Verschiebung der Absorptionsstreifen haben kann. — Krüss kam auf Grund der von ihm und anderen gewonnenen Resultate zu folgenden Schlüssen.[2])

Die Absorptionsstreifen organischer Farbstoffe werden nach Roth verschoben durch den Eintritt von:

Methyl (CH_3), Oxymethyl ($O-CH_3$), Carboxyl (COOH), Brom;

dagegen tritt eine Verschiebung nach Blau ein durch Eintritt der:

Nitrogruppe (NO_2) und Amidogruppe (NH_2).

Diese Regeln gelten jedoch (nach Krüss) nicht unbedingt; so bewirkt z. B. der Eintritt von Brom in das Amido-

---

1) Siehe G. Krüss, Zeitschr. f. phys. Chem. **2.** p. 312. 1888. Ferner Berichte der Deutsch. chem. Ges. **16.** p. 2051. 1883; **18.** p. 1426. 1885; Liebermann u. v. Kostanecki, ib. **19.** p. 2327. 1886; A. Bernthsen u. A. Goske, Berichte der Deutsch. chem. Ges. **20.** p. 924. 1887.

2) G. Krüss, Sitzungsber. der Kgl. preuss. Acad. der Wiss. **34.** p. 715. 1887.

indigo, sowie in das Alizarin eine Verschiebung nach Blau. Ferner bewirkt der Eintritt von NO_2 in das Fluoresceïn bei Beobachtung der wässrigen Lösung zwar eine Verschiebung nach Blau, in alkoholischer Lösung wird dagegen der Absorptionsstreifen nach Roth verschoben.

Ferner stellte Krüss auf Grund seiner Beobachtungen folgendes Gesetz auf: „Je mehr Wasserstoffatome substituirt sind, um so grösser sind die Verschiebungen der Dunkelheitsmaxima in den Absorptionsspectren, und zwar wachsen diese Verschiebungen bei analoger Substitution einer Verbindung durch gleiche Elemente oder Gruppen proportional der Anzahl der substituirten Wasserstoffatome."

Das Krüss'sche Gesetz scheint aber nur in seinem ersten Theile, „je mehr Wasserstoffatome substituirt sind, um so grösser sind die Verschiebungen der Dunkelheitsmaxima in den Absorptionsspectren," allgemeinere Gültigkeit zu haben, denn die von Krüss selbst gegebenen Zahlen stimmen nicht immer damit überein.

Auch kann z. B. Brom, wie aus meinen Beobachtungen (siehe unten) hervorgeht, bei Eintritt in das Fluoresceïn eine sehr verschiedene Verschiebung des Absorptionsstreifens bewirken. Ebenso verschiebt der Eintritt von Chlor[1]) oder Jod in das Fluoresceïn den Absorptionsstreifen (sowohl in wässeriger, als auch in alkoholischer Lösung) nach Roth, und zwar sind hier die Verschiebungen ebenfalls um so grösser, je mehr Wasserstoffatome substituirt sind, aber die bewirkte Verschiebung der Absorptionsstreifen ist keineswegs immer proportional der Anzahl der eingetretenen Bromatome.

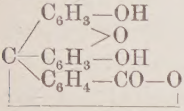
Dass gesetzmässige Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und Lage der Absorptionsstreifen bestehen, ist höchst wahrscheinlich, bisher sind aber derartige Beziehungen nur vereinzelt aufgefunden worden, und die gewonnenen Resultate haben kein allgemein gültiges Gesetz ergeben. Es scheint demnach, dass, um zu einem festen Gesetz zu gelangen, noch andere, unbekannte Factoren in Rechnung zu ziehen sind.

---

1) Krüss untersuchte nur Bromderivate des Fluoresceïns.

I. Beziehungen zwischen Zusammenhang und Lage der Absorptionsstreifen der Eosinfarbstoffe.

In dem durch Condensation von 1 Molecül Phtalsäureanhydrid mit 2 Molecülen Resorcin dargestellten[1]) Fluoresceïn:



sind bekanntlich sowohl vier Wasserstoffatome der Resorcinreste: $\begin{pmatrix} -C_6H_3(OH) \\ >O \\ -C_6H_3(OH) \end{pmatrix}$ als auch die vier Wasserstoffatome des Phtalsäurerestes ($-C_6H_4-CO-O-$) durch Halogen ersetzbar.

Die in den Resorcinresten halogensubstituirten Fluoresceïne werden durch Behandeln des Fluoresceïns in alkoholischer oder essigsaurer Lösung mit dem betreffenden Halogen dargestellt.[2]) Die isomeren, im Phtalsäurerest substituirten Fluoresceïne, sind nicht auf diese Weise darstellbar. Man erhält dieselben indem man halogensubstituirte Phtalsäuren mit Resorcin in der beim Fluoresceïn gebräuchlichen Weise condensirt.

In den so erhaltenen, im Phtalsäurerest substituirten Fluoresceïnen sind natürlich auch noch vier Wasserstoffatome der Resorcinreste gegen Halogen substituirbar, sodass im ganzen acht Wasserstoffatome des Fluoresceïns gegen Halogen ersetzbar sind.

Alle Eosinfarbstoffe, d. h. die Alkalisalze der halogensubstituirten Fluoresceïne, haben sehr ähnliche Spectra, welche durchweg aus einem starken, mehr nach Roth liegenden und einem schwachen, mehr nach Blau liegenden Absorptionsstreifen bestehen. Letzterer ist nur bei stärkerer Concentration der Lösungen erkennbar.

Die Spectren der freien Säuren sind von denen der Alkalisalze sehr verschieden; sie bestehen ebenfalls aus zwei Streifen, die jedoch viel weiter nach Blau hin liegen, als die der Salze. Auch ist hier der mehr nach Blau liegende Absorptionsstreifen der stärkere.

---

1) Siehe Bayer, Berichte der deutsch. chem. Ges. **4.** p. 558 u. 662. 1871.

2) Baeyer, Ann. für Chem. u. Pharm. **183.** p. 36. 1876.

Die Krüss'sche Arbeit behandelt nur die in den Resorcinresten bromirten Fluoresceïne, sowie deren Aether. Es schien mir wichtig, auch die im Phtalsäurerest chlorirten und bromirten Fluoresceïne und deren Derivate, sowie die in den Resorcinresten jodirten Fluoresceïne auf ihr spectralanalytisches Verhalten zu untersuchen, um festzustellen, ob der Eintritt von Chlor und Brom in den Phtalsäurerest eine andere Verschiebung der Absorptionsstreifen bewirkt, als der Eintritt in die Resorcinreste.

Die nachstehenden Untersuchungen wurden an analysirten Präparaten, welche zum Theil selbst dargestellt werden mussten, vorgenommen. Die spectroanalytischen Angaben beziehen sich durchweg auf die Lage des Absorptionsmaximums des stärkeren Streifens bei Beobachtung der mit überschüssigem Ammoniak versetzten Lösungen der Ammoniaksalze. Ein Ueberschuss von Ammoniak wurde angewendet, um die Gegenwart saurer Salze, welche von den neutralen Salzen wesentlich verschiedene Spectralreactionen geben, auszuschliessen. Selbstverständlich wurde bei den alkoholischen Lösungen alkoholisches Ammoniak benutzt.

Um zu vergleichbaren Zahlen zu kommen, mussten, mit Rücksicht auf den sogenannten persönlichen Beobachtungsfehler, auch die schon von Krüss und H. W. Vogel gemessenen Spectra einer nochmaligen Messung unterzogen werden.

Sämmtliche Messungen wurden auf photographischem Wege[1]) gemacht und zwar mittelst eines, dem photochemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule gehörigen, von der Firma F. Schmidt und Haensch, Berlin, bezogenen grossen Spectrographen.

Dasselbe gibt bei Anwendung von zwei Rutherford'schen Prismen ein Spectrum, dessen Länge von *D* bis *M* 105 mm beträgt.

Es wurden zur Photographie der Absorptionsspectren die mit überschüssigem Ammoniak versetzten Farblösungen in passender Concentration in einem Absorptionskasten mit

---

1) Die von Krüss und H. W. Vogel angegebenen Zahlen werden durch Ocularbeobachtung ermittelt.

planparallelen Wänden unmittelbar vor den Spalt[1]) des Spectrographen gestellt, letzterer mittelst des Diopters auf die klare, unverschleierte Sonne[2]) gerichtet und je nach der Tageszeit 2—4 Sec. exponirt. Nach Entfernung der Farblösung wurde dann auf derselben Platte unmittelbar neben dem Absorptionsspectrum ein zweites Sonnenspectrum aufgenommen, dessen Linien bei Bestimmung des Dunkelheitsmaximums der Absorptionsstreifen zur Ablesung der Wellenlänge benutzt wurden. Da die Absorptionsstreifen sämmtlicher Eosinfarbstoffe im grünen, resp. gelben Theile des Spectrums liegen, wurden zu der Aufnahme ausschliesslich Erythrosinsilberplatten (d. h. Bromsilbergelatineplatten, welche durch Zusatz von Tetrajodfluoresceïnsilber für gelbes und grünes Licht empfindlich gemacht sind) benutzt. Bei normaler Exposition und richtiger Entwickelung der Platten lassen sich die Dunkelheitsmaxima der Absorptionsstreifen mit grosser Genauigkeit erkennen und aus dem unmittelbar daneben befindlichen Sonnenspectrum unter Zuhülfenahme der vom astrophysikalischen Observatorium in Potsdam herausgegebenen Tafeln des Sonnenspectrums, die Wellenlänge ablesen.

Durch vergleichende Versuche habe ich mich davon überzeugt, dass die photographische Beobachtung der Ocularbeobachtung entschieden überlegen ist, und bei wiederholter Beobachtung viel übereinstimmendere Resultate gibt. Selbst spectroskopisch gänzlich Ungeübte, denen ich meine Platten in die Hand gab, gaben das Absorptionsmaximum fast stets an derselben Stelle an.

Die von Krüss, H. W. Vogel und mir gefundenen Zahlenresultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt. (Siehe die Tabelle p. 8.)

Aus den von mir gefundenen Zahlen geht folgendes hervor:

Der Eintritt von Chlor in den Phtalsäurerest des Fluoresceïns bewirkt *keine der Anzahl der eingetretenen Chloratome proportionale Verschiebung des Absorptionsstreifens nach Roth.*

1) Es wurde ein Spalt mit parallelen Schneiden benutzt; die Anwendung eines Keilspaltes dürfte vielleicht empfehlenswerther sein.

2) Bei verschleierter Sonne erhält man nie eine vollkommene Schärfe der Spectrallinien, wodurch die Ablesung natürlich sehr erschwert wird.

Beobachter	Name der Substanz	Wellenlänge des Maximums der Absorption in $\mu\mu$ in Wasser unter Zusatz eines Alkalis	Wellenlänge des Maximums der Absorption in $\mu\mu$ in Alkohol unter Zusatz von Alkali
G. Krüss [1]	Fluoresceïn	494	480,8
	Dibromfluoresceïn	504,8	509,4
	Tetrabromfluoresceïn	515,9	525,1
		Wasser	Alkohol
H. W. Vogel [2]	Fluoresceïn	496	500
	Tetrafluoresceïn	508	—
	Dijodfluoresceïn	—	518
	Tetrajodfluoresceïn	—	535
	Tetrachlortetrabromfluoresceïn	537	—
	Tetrachlortetrajodfluoresceïn	548	—
		Wasser+NH_3	Alkohol+NH_3
E. Vogel	Fluoresceïn	491	500
	Homofluoresceïn	495,5	514
	Dichlorfluoresceïn (im Phtalsäurerest substituirt)	505	517,5
	Tetrachlorfluoresceïn (im Phtalsäurerest substituirt)	510	522
	Tetrabromfluoresceïn (im Phtalsäurerest substituirt)	510	522
	Thiodichlorfluoresceïn (im Phtalsäurerest substituirt)	503 u. 530	—
	Dibromfluoresceïn (in den Resorcinresten substituirt)	504	510
	Tetrabromfluoresceïn (in den Resorcinresten substituirt)	517,5	522
	Dijodfluoresceïn (in den Resorcinresten substituirt)	507	518
	Tetrajodfluoresceïn (in den Resorcinresten substituirt)	523	530
	Dichlortetrabromfluoresceïn (in Phtalsäure- u. Resorcinresten substituirt)	531,5	546,5
	Dichlortetrajodfluoresceïn (in Phtalsäure- u. Resorcinresten substituirt)	540	556,5
	Tetrachlortetrabromfluoresceïn (in Phtalsäure- u. Resorcinresten substituirt)	537	548
	Tetrachlortetrajodfluoresceïn (in Phtalsäure- u. Resorcinresten substituirt)	548	560
	Octobromfluoresceïn (in Phtalsäure- u. Resorcinresten substituirt)	537	548
	Tetrabromtetrajodfluoresceïn (in Phtalsäure- u. Resorcinresten substituirt)	548	560
	Thiodichlortetrabromfluoresceïn (in Phtalsäure- u. Resorcinresten substituirt)	520,5	526,5
	Thiodichlortetrajodfluoresceïn (in Phtalsäure- u. Resorcinresten substituirt)	560	565

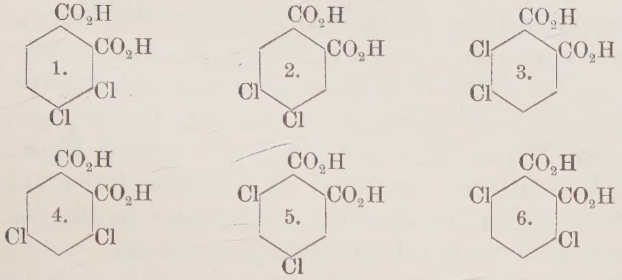
Der Eintritt der ersten 2 Atome Chlor (Dichlorfluoresceïn) verschiebt den Absorptionsstreifen der wässrigen Lösung um 14 $\mu\mu$ nach Roth, den der alkoholischen um 17,5 $\mu\mu$. Durch Eintritt weiterer zwei Chloratome (Tetrachlorfluoresceïn) wird aber nur eine Verschiebung von 5 $\mu\mu$ bei der wässrigen und von 4,5 $\mu\mu$ bei der alkoholischen Lösung bewirkt. Ich glaube, diese Thatsache durch Stellung der Chloratome im Phtalsäurekern erklären zu können.

In der Dichlorphtalsäure[3]) sind folgende 6 Stellungen der Chloratome möglich:

1) G. Krüss, Ber. der deutsch. chem. Ges. 18. p. 1432. 1885.

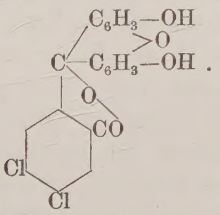
2) H. W. Vogel, Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe 1889. p. 373—375.

3) Diese Angaben beziehen sich natürlich nur auf die Orthophtalsäure, die hier allein in Betracht kommt.



Für ausgeschlossen halte ich bei dem Dichlorfluoresceïn nach dem spectralanalytischen Verhalten des Di- und Tetrachlorfluoresceïns die Stellungen 1, 3, 4 und 5. Ständen nämlich die beiden Chloratome der Dichlorphtalsäure in einer dieser Stellungen, so würden für weitere zwei Cl-Atome nur gleichwerthige Stellen übrig bleiben.

Dieselben würden also gleichfalls zu einander in Orthostellung (1,3) oder in Metastellung (4,5) stehen. Dann müsste aber die durch die 2 Cl-Atome des Dichlorfluoresceïns bewirkte Verschiebung des Absorptionsstreifens eine gleiche oder wenigstens annähernd gleiche sein wie die durch weitere 2 Cl-Atome (Tetrachlorfluoresceïn) bewirkte. Da dies nun nicht der Fall ist, so können die Cl-Atome des Dichlorfluoresceïns, resp. der Dichlorphtalsäure, nur die Stellungen 2 oder 6 haben. Halogen tritt nun bekanntlich zu Carboxylgruppen fast ausschliesslich in Metastellung, demnach hat die, durch directes Chloriren von Phtalsäure dargestellte Dichlorphtalsäure, die in 2 gegebene Formel und das daraus dargestellte Dichlorfluoresceïn die Formel:



Es verschiebt also Chlor bei Eintritt in die Metastellung zu den Carboxylresten des Fluoresceïns das Absorptionsmaximum stärker nach Roth, als bei Eintritt in die Orthostellung.

Der *Eintritt von 4 Atomen Brom in den Phtalsäurerest des Fluoresceïns* bewirkt eine Verschiebung des Absorptionsmaximums um 19 $\mu\mu$ nach Roth bei der wässrigen Lösung und von 22 $\mu\mu$ bei der alkoholischen Lösung, Brom wirkt also ebenso wie Chlor. Demnach dürften 2 Atome Brom eine gleiche Verschiebung bewirken wie 2 Atome Chlor (14 $\mu\mu$), und dieses Verhalten wäre wie beim Chlor durch die verschiedene Stellung der Bromatome zu erklären.

Der *Eintritt von 4 Atomen Brom in die Resorcinreste des Fluoresceïns* bewirkt eine wesentlich grössere Verschiebung des Absorptionsstreifens der wässrigen Lösung als der Eintritt von Brom in den Phtalsäurerest.

4 Atome Brom bewirken im Phtalsäurerest des Fluoresceïns eine Verschiebung des Absorptionsmaximums der wässrigen Lösung um 19 $\mu\mu$, im Resorcinrest dagegen eine Verschiebung von 26,5 $\mu\mu$.

In der alkoholischen Lösung dagegen ist merkwürdiger Weise die durch 4 Atome Brom bewirkte Verschiebung bei Eintritt der 4 Br-Atome in die Resorcinreste dieselbe wie bei Eintritt in den Phtalsäurerest des Fluoresceïns, nämlich 22 $\mu\mu$.

Es haben also Tetrachlorfluoresceïn und Tetrabromfluoresceïn, beide im Phtalsäurerest substituirt, und Tetrabromfluoresceïn, in den Resorcinresten substituirt, das Absorptionsmaximum der alkoholischen Lösung auf derselben Stelle.[1]) In alkalischer alkoholischer Lösung erscheinen Tetrabromfluoresceïn (im Phtalsäurerest bromirt) und das isomere Eosin (in den Resorcinresten bromirt) in der Durchsicht fast gleich gefärbt. Ersteres fluorescirt jedoch bedeutend stärker.

Verdünnt man aber die Lösungen stark mit Wasser, so zeigt sich sofort ein auffallender Unterschied in der Nüance beider Farbstoffe; das in den Resorcinresten bromirte Tetrabromfluoresceïn erscheint viel röther als das im Phtalsäurerest bromirte, und die schon in alkoholischer Lösung sichtbare stärkere Fluorescenz des letzteren wird hier noch auffallender. *Die Verschiebung des Absorptionsmaximums, sowohl der wässrigen als auch der alkoholischen Lösung durch Eintritt von Brom in die Resorcinreste des Fluoresceïns wächst, wie schon*

1) Siehe Tabelle p. 8.

Krüss[1]) *bei der wässrigen Lösung nachwies, proportional der Anzahl der eingetretenen Bromatome.*

Die Absorptionsmaxima des Fluoresceïns, Dibromfluoresceïns und Tetrabromfluoresceïns liegen in wässriger Lösung auf λ 491, λ 504 und λ 517,5, in alkoholischer Lösung auf λ 500, λ 510 und λ 522.

Je 2 Br-Atome bewirken also bei Eintritt in die Resorcinreste eine Verschiebung von 13,2 $\mu\mu$ in Wasser und von 11 $\mu\mu$ in Alkohol. Das entspricht einer Verschiebung von 6,6 $\mu\mu$ pro Atom Brom in Wasser und von 5,5 $\mu\mu$ pro Atom Brom in Alkohol.

Krüss[1]) fand dagegen für die Lage der Absorptionsmaxima des Fluoresceïns, Dibromfluoresceïns und Tetrabromfluoresceïns folgende Zahlen:

		Wasser	Alkohol
	Fluoresceïn :	494	480,8
in den Resorcinresten brom.	Dibromfluoresceïn:	504,8	509,4
	Tetra- „ „ :	515,9	525,1

Das entspricht einer Verschiebung von 5,45 $\mu\mu$ pro Atom Brom bei der Beobachtung der wässrigen Lösung.

Die für die Lage der Absorptionsmaxima der alkoholischen Lösungen gefundenen Zahlen lassen bei Krüss keine gesetzmässige Verschiebung[2]) des Absorptionsstreifens erkennen. Auffällig ist es, dass Krüss die Lage des Absorptionsmaximums des Fluoresceïns in alkoholischer Lösung als weiter nach Blau liegend angibt, als in wässriger Lösung, während nach den Beobachtungen von H. W. Vogel und mir das Fluoresceïn dem Kundt'schen Gesetz gehorcht, d. h. der Absorptionsstreifen in alkolischer Lösung liegt weiter nach Roth als in wässriger. Der *Eintritt von Jod in das Fluoresceïn* verschiebt das Absorptionsmaximum stärker

1) Krüss, Ber. der deutsch. chem. Ges. **28.** p. 1433. 1885.

2) Die Verschiedenheit der von Krüss und von mir gefundenen Zahlen haben vielleicht ihren Grund in den verschiedenen Beobachtungsmethoden. Ueber Krüss's Verfahren zur Bestimmung der Lage der Absorptionsmaxima siehe Zeitschr. f. physikal. Chem. **2.** p. 314. 1888. Bei der Breite der Absorptionsstreifen ist überhaupt eine absolut genaue Bestimmung der Lage der Absorptionsmaxima so gut wie unmöglich, sodass die von verschiedenen Beobachtern gefundenen Zahlen fast immer untereinander differiren.

nach Roth als der Eintritt von Brom.[1]) *Diese Verschiebung ist bei der wässrigen Lösung proportional der Anzahl der eingetretenen Jodatome.*

Die Absorptionsmaxima des Fluoresceïns, Dijodfluoresceïns und Tetrajodfluoresceïns in wässriger Lösung liegen auf λ 491, λ 504 und λ 523, in alkoholischer Lösung auf λ 500, λ 518 und λ 530.

Demnach bewirkt ein Atom Jod bei der wässrigen Lösung eine Verschiebung von 8 $\mu\mu$. Bei der alkoholischen Lösung konnte ich keine dem Eintritt von Jod proportionale Verschiebung finden.

H. W. Vogel[2]) fand die Lage der Absorptionsmaxima des Fluoresceïns, Dijodfluoresceïns und Tetrajodfluoresceïns in alkoholischer Lösung auf λ 500, λ 518 und λ 535. Hiernach ist die durch ein Atom Jod bewirkte Verschiebung des Absorptionsstreifens der alkoholischen Lösung gleich 9 $\mu\mu$.

Der Eintritt von Schwefel in das Fluoresceïn bewirkt ebenfalls eine Verschiebung des Absorptionsstreifens nach Roth. Das Thiodichlorfluoresceïn zeigt aber zwei gleich starke Absorptionsstreifen auf λ 503 und 530, es wird also der Charakter des ganzen Spectrums verändert, sodass sich nichts über die Grösse der Verschiebung feststellen lässt.

Wie oben (p. 10) angeführt wurde, bewirkt der Eintritt von 4 Atomen Brom in die Resorcinreste des Fluoresceïns eine Verschiebung des Absorptionsstreifens der wässrigen Lösung um 26,5 $\mu\mu$. Addirt man also 26,5 zu den für die Lage der Absorptionsmaxima des Dichlorfluoresceïns, Tetrachlorfluoresceïns und Tetrabromfluoresceïns gefundenen Zahlen (505, 510, 510), so ist zu erwarten, dass man die Zahlen für die Lage der Absorptionsmaxima des Dichlortetrabrom-, Tetrachlortetrabrom- und Octobromfluoresceïns erhalten wird. In der That stimmen die derartig berechneten Zahlen mit den durch Beobachtung gefundenen überein:

	durch Beob. gefunden	berechnet
Dichlortetrabromfluoresceïn	531,5	531,5
Tetrachlortetrabrom- „	537	536,5
Octobrom- „	537	536,5

1) Siehe auch H. W. Vogel's praktische Spectralanalyse p. 374. 1889.
2) H. W. Vogel, Praktische Spectralanalyse II. Aufl. p. 374. 1889.

Die durch Eintritt von 4 Atomen Brom in die Resorcinreste des Fluoresceïns bewirkte Verschiebung des Absorptionsstreifens der alkoholischen Lösung beträgt (p. 10) 22 $\mu\mu$.

Die Absorptionsmaxima des Dichlorfluoresceïns, Tetrachlorfluoresceïns und Tetrabromfluoresceïns liegen in alkoholischer Lösung auf λ 517,5, λ 522 und λ 522.

Berechnet man nun in gleicher Weise wie es oben für die Lage der Absorptionsmaxima der wässrigen Lösungen geschehen ist, die Lage der Absorptionsmaxima der alkoholischen Lösungen, so erhält man folgende Zahlen:

	durch Beob. gefunden	berechnet
Dichlortetrabromfluoresceïn	546,5	539,5
Tetrachlortetrabrom- „	548	544
Octobrom- „	548	544

Hier stimmen also die berechneten Zahlen mit den durch Beobachtung gefundenen nicht überein.

Der Eintritt von 4 Atomen Jod in die Resorcinreste des Fluoresceïns bewirkt eine Verschiebung des Absorptionsstreifens der wässrigen Lösung von 32 $\mu\mu$. Addirt man also 32 zu den für die Lage der Absorptionsmaxima des Dichlor-, Tetrachlor- und Tetrabromfluoresceïns gefundenen Zahlen (505, 510, 510), so sollte zu erwarten sein, dass man die Werthe für Dichlortetrajod, Tetrachlortetrajod und Tetrabromtetrajod erhält. Die derartig berechneten Zahlen stimmen aber nicht mit den durch Beobachtung gefundenen:

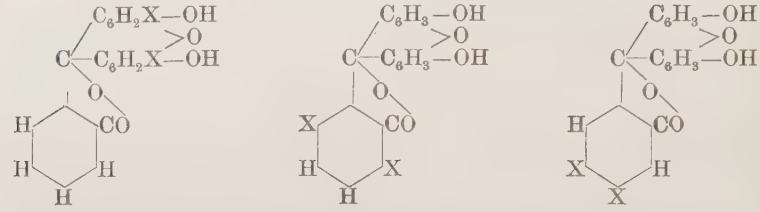
	durch Beob. gefunden	berechnet
Dichlortetrajodfluoresceïn	540	537
Tetrachlortetrajod- „	548	542
Tetrabromtetrajod- „	548	542

Der Eintritt von 4 Atomen Jod in die Resorcinreste des Fluoresceïns verschiebt das Absorptionsmaximum der alkoholischen Lösung um 30 $\mu\mu$ nach Roth. Addirt man also 30 zu den für Dichlor-, Tetrachlor- und Tetrabromfluoresceïn (517,5, 522, 522) gefundenen Zahlen, so müsste man die Zahlen für die Lage der Absorptionsmaxima des Dichlortetrajod-, Tetrachlortetrajod- und Tetrabromtetrajodfluoresceïns erhalten. Hier stimmen aber ebenfalls die berechneten Zahlen mit den durch Beobachtung gefundenen nicht überein:

	durch Beob. gefunden	berechnet
Dichlortetrajodfluoresceïn	556,5	547,5
Tetrachlortetrajod- „	560	552
Tetrabromtetrajod- „	560	552

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass ein allgemein gültiges Gesetz über Verschiebung des Absorptionsmaximums des Fluoresceïns durch Eintritt von Chlor, Brom, Jod noch nicht gefunden ist.

Der Eintritt von je 2 Atomen Chlor oder Brom[1]) in das Fluoresceïn kann verschieden grosse Verschiebungen bewirken, da die Halogenatome die nachstehenden drei verschiedenen Stellungen haben können:



Zum Theil lassen sich gesetzmässige Beziehungen erkennen wie z. B. beim Eintritt von Brom und Jod in die Resorcinreste des Fluoresceïns. Die durch Brom oder Jod bewirkte Verschiebung wächst hier proportional oder wenigstens annähernd proportional der Anzahl der eingetretenen Brom- oder Jodatome. Andererseits ist aber kein der Anzahl der substituirten H-Atome proportionales Wachsthum der Verschiebung der Absorptionsstreifen zu finden, z. B. bei den im Phtalsäurerest chlorirten oder bromirten Fluoresceïnen. Auch bei den im Phtalsäurerest und in den Resorcinresten halogen substituirten Fluoresceïnen stimmen die berechneten Zahlen mit den durch Beobachtung gefundenen nur theilweise überein.

II. Lichtempfindlichkeit der Eosinfarbstoffe.

Sämmtliche Eosinfarbstoffe verbleichen am Licht in verhältnissmässig kurzer Zeit. So verliert z. B. mit Tetrajodfluoresceïn (Erythrosin) oder Tetrabromfluoresceïn (Eosin)

1) Jod dürfte sich jedenfalls ebenso verhalten.

gefärbtes Papier seine Farbe schon durch zweistündige Belichtung bei directem Sonnenlicht fast vollständig.

Um etwa vorhandene Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und Lichtempfindlichkeit der Eosinfarbstoffe zu finden, verfuhr ich folgendermaassen: Photographisches Rohpapier, d. i. reines, weisses, ohne Zusatz von Holzstoff hergestelltes Papier wurde mit einer Lösung der Alkalisalze der verschiedenen Eosinfarbstoffe gefärbt.[1]) Nach dem Trocknen wurden die gefärbten Papiere gleichzeitig unter Vogel'schen Photometerscalen dem directen Sonnenlicht ausgesetzt. Hierbei ergab sich folgende Lichtempfindlichkeitsreihe (der lichtechteste Farbstoff voran):

Fluoresceïn
Dichlorfluoresceïn
Tetrachlorfluoresceïn i. Phtalsäurerest chlor.
Tetrabromfluoresceïn „ „ brom.
Tetrachlortetrabromfluoresceïn
Octobromfluoresceïn
Tetrachlortetrajodfluoresceïn
Tetrabromtetrajodfluoresceïn
Dichlortetrabromfluoresceïn
Dichlortetrajodfluoresceïn
Tetrabromfluoresceïn i. Resorcinrest brom.
Tetrajodfluoresceïn „ „ jod.

Hieraus geht folgendes hervor: Durch Eintritt von Chlor, Brom oder Jod sowohl in die Resorcinreste als auch in den Phtalsäurerest des Fluoresceïns wird die Lichtempfindlichkeit desselben erhöht und zwar mehr bei Eintritt in die Resorcinreste, als bei Eintritt in den Phtalsäurerest.

Die jodirten Fluoresceïne sind bei sonst analoger Zusammensetzung lichtempfindlicher als die bromirten Fluoresceïne.

Durch Einführung von Chlor oder Brom in den Phtalsäurerest der in den Resorcinresten bromirten oder jodirten Fluoresceïne wird die Lichtempfindlichkeit derselben vermindert. Es sind also das Dichlortetrajodfluoresceïn weniger lichtempfindlich als das Tetrajodfluoresceïn, Dichlortetrabrom- und Tetrachlortetrabromfluoresceïn weniger lichtempfindlich als Tetrabromfluoresceïn.

1) Um die Gegenwart saurer Salze auszuschliessen, wurde auch hier stets ein Ueberschuss von NH_3 zugesetzt.

Um zu ermitteln, ob das Verbleichen der Eosinfarbstoffe unter Oxydation oder Reduction vor sich geht, wurde folgender Versuch gemacht:

Gleich starke, sehr verdünnte Lösungen von Tetrajodfluoresceïn in Wasser wurden zum Theil mit Natriumhydroxyd und salzsaurem Hydroxylamin, zum Theil nur mit Natriumhydroxyd und zum Theil mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt.

Von allen drei Lösungen wurde ein Theil zum Vergleich im Dunklen aufbewahrt, der andere Theil in Reagenzgläsern dem Sonnenlicht ausgesetzt. Das Resultat war nach ungefähr zweistündiger Belichtung folgendes: Die mit Wasserstoffsuperoxyd versetzte Lösung zeigte keine merkbare Veränderung. Wenig verändert (etwas heller geworden) war die mit Natriumhydroxyd versetzte Lösung; ebenso verhielt sich eine neutrale Lösung. Die Hydroxylamin enthaltende Lösung war dagegen total verändert; das Tetrajodfluoresceïn war unter Einwirkung des Lichtes durch das Hydroxylamin zu gewöhnlichem Fluoresceïn reducirt worden. Das Fortschreiten der Reduction lässt sich sehr leicht beobachten. Das Tetrajodfluoresceïn zeigt in wässriger Lösung keine Spur von Fluorescenz. Schon nach einer Belichtung von 10—15 Minuten bemerkt man bei der mit Hydroxylamin und Aetznatron versetzten Lösung das Auftreten von Fluorescenz. Letztere wird bei weiterer Belichtung immer stärker, bis schliesslich alles Tetrajodfluoresceïn zu Fluoresceïn reducirt ist.

Die im Dunkeln aufbewahrten Lösungen waren völlig unverändert.

Dass die Reduction des Tetrajodfluoresceïns am Licht bei Gegenwart von Hydroxylamin nicht etwa eine Wirkung der Sonnenwärme ist, geht daraus hervor, dass die im Dunkeln aufbewahrte Lösung sich beim Erwärmen nicht verändert. Alle bromirten und jodirten Eosinfarbstoffe verhalten sich bei der Belichtung bei Gegenwart von Hydroxylamin ebenso wie das Tetrajodfluoresceïn, d. h. sie werden zu Fluoresceïn reducirt.

III. Beziehungen zwischen Lichtempfindlichkeit und optischer Sensibilisation der Eosinfarbstoffe.

Die gewöhnlichen photographischen Bromsilber-, resp. Bromjodsilbergelatineplatten sind bekanntlich im wesentlichen nur für die stärker brechbaren Strahlen des Spectrums (Blau, Violett und Ultraviolett) empfindlich. Bei Aufnahme des Sonnenspectrums auf Bromsilbergelatineplatten erstreckt sich die Wirkung desselben von Ultraviolett bis etwas über *F*, bei längerer Belichtung bis über *E*.

Das Maximum der Wirkung liegt im Blau zwischen *G* und *F*.[1]) Erst bei sehr langer Belichtung kommen auch die gelbgrünen, gelben und rothen Strahlen zur Wirkung.

Die Empfindlichkeit für Grün, Gelb und Roth ist aber gegen diejenige für Blau eine verschwindend geringe.

Bromjodsilbercollodiumplatten sind ebenfalls im wesentlichen nur für die stärker brechbaren Strahlen empfindlich; das Maximum der Empfindlichkeit liegt jedoch mehr nach Violett[2]) hin. H. W. Vogel machte 1873[3]) die Entdeckung, dass bei Gegenwart gewisser Farbstoffe Bromsilber und Bromjodsilber auch für die weniger brechbaren Strahlen empfindlich ist und zwar für dasjenige Licht, welches der zugefügte Farbstoff absorbirt. Die photographische Wirkung fällt jedoch nicht genau mit dem Absorptionsstreifen, den der Farbstoff in Lösung (z. B. Alkohol) zeigt, zusammen, sondern liegt mehr gegen Roth hin.

Dieses Verhalten erklärt sich nach H. W. Vogel daraus, dass die Absorptionsstreifen der betreffenden Farbstoffe in der stärker brechenden Gelatine, resp. dem Collodium, weiter nach Roth liegen als z. B. in Alkohol.

Eder[4]) fand, dass das Wirkungsmaximum noch weiter nach Roth (30 $\mu\mu$) liegt als der Absorptionsstreifen der gefärbten Gelatine.

Nach Eder fällt das Absorptionsspectrum des gefärbten Bromsilbers mit dem photographischen Wirkungsmaximum zusammen.

1) H. W. Vogel, Photographie farbiger Gegenstände, p. 40. 1885.
2) H. W. Vogel, l. c.
3) H. W. Vogel, Photographische Mittheilungen. 9. p. 236. 1873.
4) Eder, Ber. der Wiener Academie 1885. p. 1369.

Nach J. J. Acworth[1]) fällt das Maximum der Empfindlichkeit nicht genau mit der Lage des Absorptionsmaximums des gefärbten Bromsilbers zusammen.

E. Wiedemann[2]) erklärt dies folgendermaassen: „Die Amplitude δ eines unter dem Einflusse eines über dasselbe hingehenden Wellenzuges von der Amplitude d wächst bei einem durch den Bruch α ausgedrückten Absorptionsvermögen des Molecüls für die betreffende Strahlengattung mit der Zeit wie der Ausdruck:

$$C\frac{\alpha d}{\beta}(1 - e^{-\beta t}).$$

Hierin ist β der sogenannte Dämpfungsfactor, d. h. eine Grösse, welche wächst, wenn die in jedem Augenblicke in dem Molecül vorhandene Menge an oscillatorischer Energie rasch abnimmt, sei es durch Strahlung oder dadurch, dass beim Zusammenstoss einzelner Molecüle ein beträchtlicher Theil derselben in Wärmebewegung umgesetzt wird. Man sieht, dass die Werthe von α und β im allgemeinen nicht einander parallel zu gehen brauchen. Bei einem bestimmten Betrage der Amplitude δ wird ein Zerfall des Molecüls eintreten; ist t hinlänglich gross, so hängt es nur noch von dem Werthe des Verhältnisses α/β für eine bestimmte Strahlengattung ab, ob jener Grenzwerth erreicht wird, also ein Zerfall eintritt oder nicht.

Da, wie schon hervorgehoben, einem grösseren Werthe von α durchaus nicht immer ein grösserer Werth von β zu entsprechen braucht, so folgt hieraus, dass im allgemeinen nicht die Stelle stärkster chemischer Wirkung mit der Stelle des Maximums der Absorptionsfähigkeit einer Emulsion zusammen zu fallen braucht.“ Unter den vielen von H. W. Vogel, Eder u. a. untersuchten Farbstoffen hat sich nur eine verhältnissmässig kleine Anzahl als besonders geeignet zur Herstellung farbenempfindlicher Platten erwiesen, unter diesen stehen die Eosinfarbstoffe oben an. Untersuchungen über Wirkung der Eosinfarbstoffe als optische Sensibilisatoren machten besonders Waterhouse, H. W. Vogel, Eder und

1) J. J. Acworth, Eder's photograph. Jahrb. 1890. p. 219.
2) E. Wiedemann, Beibl. **14.** p. 517. 1890.

V. Schumann. Aus den Versuchen von Eder[1]) und H. W. Vogel[2]) ging hervor, dass das Tetrajodfluoresceïn am besten zur Herstellung farbenempfindlicher Platten geeignet ist, da die durch dasselbe erzielte Grün- und Gelbempfindlichkeit im Verhältniss zur Blauempfindlichkeit eine grössere ist als bei allen anderen Farbstoffen. Diese Beobachtung wurde später von verschiedenen Seiten bestätigt. Die Untersuchungen über die sensibilisirende Wirkung der Eosinfarbstoffe wurde aber zum grossen Theil mit den im Handel befindlichen, oft unreinen Farbstoffen gemacht und haben deshalb nicht ganz übereinstimmende Resultate gegeben.[3])

Es schien mir deshalb wichtig, diese Untersuchungen mit garantirt reinen Farbstoffen zu wiederholen, um etwaige Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung, Lichtempfindlichkeit und sensibilisirender Wirkung zu finden.

Hierbei wurden gleichzeitig die noch nicht untersuchten Farbstoffe wie (die in der Phtalsäure substituirten) Dichlor-, Tetrachlor-, Tetrabromfluoresceïn, sowie die Derivate des letzteren auf ihre sensibilisirende Wirkung geprüft.

Ich machte folgende Versuche:

Bromsilbergelatineplatten mit geringem Jodsilbergehalt wurden eine Minute lang in folgender Lösung gebadet:

25 ccm Lösung von Farbstoff in Wasser (1 : 1000),
2 ccm Ammoniak (specifisches Gewicht 0,94),
75 ccm destillirtes Wasser,

und darauf getrocknet.

Man erhält so mit den Alkalisalzen (ich benutzte Ammoniaksalze) der Eosinfarbstoffe gefärbte Platten.

Wie H. W. Vogel nachwies[4]), ist bei den mit den Silbersalzen der Eosinfarbstoffe gefärbten Platten die Empfindlichkeit für die weniger brechbaren Strahlen im Verhältniss zur

1) Eder, Photographische Correspondenz. 1884. p. 95.

2) H. W. Vogel, Ber. der deutsch. chem. Ges. 17. p. 1202. 1884.

3) Es kommt z. B. unter dem Namen Erythrosin ein sehr verschiedenartiges Product in den Handel, nämlich Dijodfluoresceïn, ein Gemisch verschieden hoch jodirter Fluoresceïne, Tetrajodfluoresceïn, Tetrachlortetrajodfluoresceïn, Gemische von Tetrachlortetrajodfluoresceïn mit Tetrabromfluoresceïn etc.

4) H. W. Vogel, Photograph. Mittheilungen. 21. p. 51. 1884.

Blauempfindlichkeit eine bedeutend grössere als bei den mit Alkalisalzen der Eosinfarbstoffe gefärbten Platten. Dieses Verhalten beruht nach H. W. Vogel darauf, dass die Alkalisalze der Eosine nur als optische Sensibilisatoren, die Silbersalze dagegen gleichzeitig auch als chemische Sensibilisatoren wirken. „Chemische Sensibilisatoren" nennt H. W. Vogel Körper, welche Chlor, Brom und Jod binden und dadurch die Zersetzung des Chlor-, Brom- und Jodsilbers im Licht erleichtern. Die wesentlich günstigere Wirkung der Silbersalze der Eosine[1]) dürfte aus Nachstehendem wohl zweifellos erwiesen sein.

Um mit den Silbersalzen der Eosinfarbstoffe gefärbte Platten herzustellen, badete ich Bromsilbergelatineplatten mit schwachem Jodsilbergehalt eine Minute lang in folgender Lösung:

25 ccm Lösung von Farbstoff in Wasser (1 : 1000),
0,5 ccm Silbernitratlösung (1 : 20 Wasser),
2 ccm Ammoniak (specifisches Gewicht 0,94),
75 ccm destillirtes Wasser.

Der bei Zusatz des Silbernitrats entstehende Niederschlag der Silberverbindung des betreffenden Farbstoffs löst sich bei Zusatz des Ammoniaks leicht wieder auf. Diese von H. W. Vogel und J. B. Obernetter angegebene Methode zur Herstellung von Eosinsilberplatten ist die einfachste und gibt sehr gute Resultate. Der Ueberschuss von Silbernitrat, der in obiger Vorschrift enthalten ist, hat den Zweck, die in den photographischen Platten stets enthaltenen Spuren von Bromsalzen, die auf Eosinsilber zersetzend einwirken, zu binden; ausserdem wirkt derselbe sehr günstig auf die Gesammt- und Farbenempfindlichkeit der Platten.

Von anderer Seite wurde vorgeschlagen, das mit überschüssigem Silbernitrat gefällte Eosinsilber auszuwaschen und erst dann unter Zusatz von Silbernitrat in Ammoniak zu lösen. Es hat das aber vor dem oben beschriebenen Verfahren gar keinen Vortheil, da die geringen Mengen von Ammonium-, resp. Natrium- oder Kaliumnitrat, die durch Wechselzersetzung mit Silbernitrat entstehen, in keiner

1) Die bessere Wirkung der Silbersalze ist vielfach bestritten worden.

Weise schädlich auf die photographischen Platten einwirken.

Zu den Spectralaufnahmen wurde der schon oben erwähnte grosse Spectrograph benutzt. Die Prismen desselben sind aus fast farblosem Glase und haben daher eine grosse Durchlässigkeit auch für blaues, violettes und ultraviolettes Licht. Sämmtliche Aufnahmen wurden in der Zeit von 11 bis 1 Uhr an zwei aufeinder folgenden Tagen gemacht. Die Zeit von 11—1 Uhr wurde deshalb genommen, weil zu dieser das Sonnenlicht ziemlich constante Intensität und Zusammensetzung hat, während zu anderen Zeiten die Intensität und Zusammensetzung des Lichts sich fortwährend verändert. So ist z. B. in den Nachmittagsstunden der gelbe und rothe Theil des Spectrums im Verhältniss zum blauen Theil bedeutend heller als in den Mittagsstunden.

Es wurden stets auf derselben Platte acht Aufnahmen mit wachsender Expositionszeit und zwar 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30 Sec., gemacht. Die verschieden langen Expositionen erlauben einen Vergleich der Stärke der Wirkung verschiedener Spectralfarben. Ist z. B. die Schwärzung im Blau bei einer Expositionszeit von 5 Sec. ebenso stark als die Schwärzung im Gelb bei einer Exposition von 1 Sec., so kann man annehmen, dass die Platte für Gelb 5mal empfindlicher ist als für Blau.

Die Entwickelung wurde mit Hydrochinon unter Zusatz von etwas Bromkalium vorgenommen.

Die gewonnenen Resultate stelle ich in nachstehender Tabelle zusammen.[1]) Aus derselben ergibt sich folgendes. Sämmtliche Eosinfarbstoffe wirken als Sensibilisatoren. Die im Phtalsäurerest halogen substituirten Fluoresceïne sensibilisiren weniger gut als die in den Resorcinresten substituirten.

Die im Phtalsäurerest und in den Resorcinresten substituirten Fluoresceïne sensibilisiren schlechter als die nur in den Resorcinresten substituirten Fluoresceïne, aber besser als die nur im Phtalsäurerest substituirten Fluoresceïne.

---

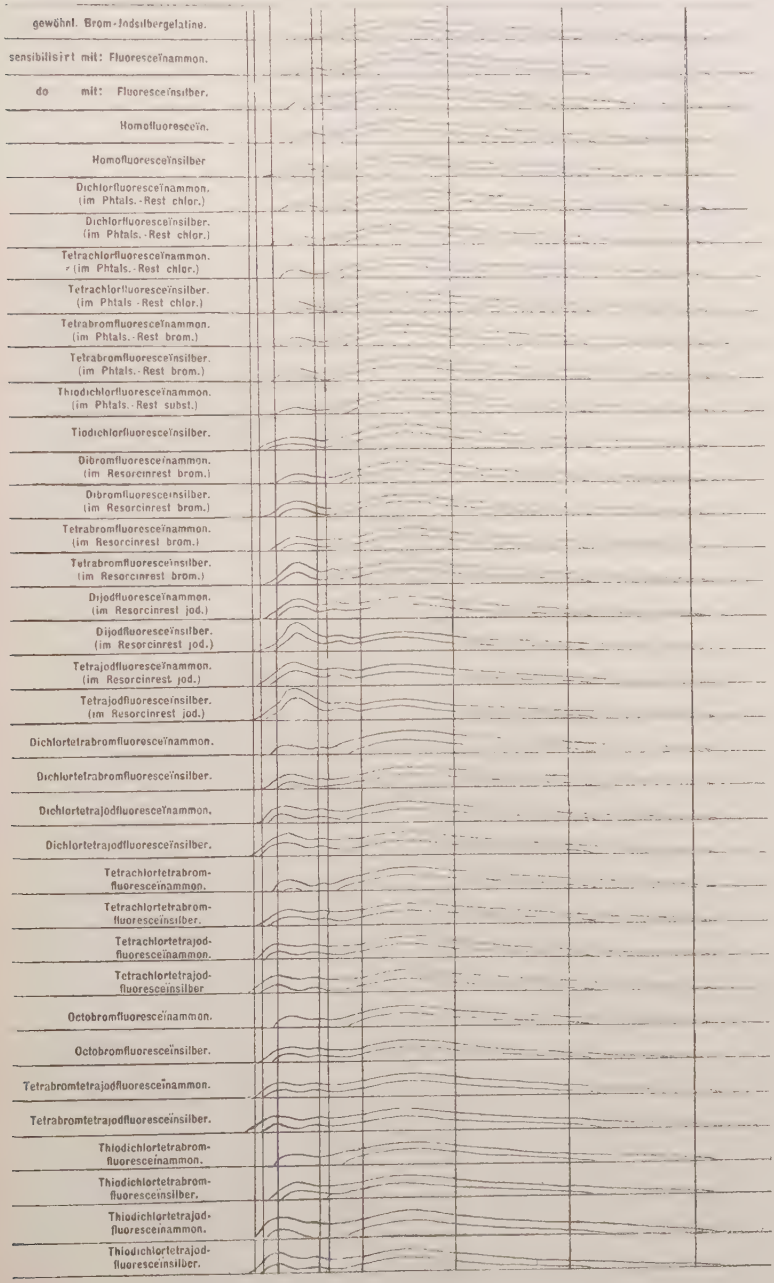
1) Siehe auch die Curventafel p. 469.

Namen der Sensibilisatoren	Ungefähre [1]) Lage des Sensibilisations-Maximums auf λ	Sensibilisirende Wirkung zuerst erkennbar bei einer Exposition von	Verhältniss d. Blauempfindlichkeit (zw. G u. F) z. Empfindl. der sensibilisirten Stelle. Ausgedrückt durch Expositionszeiten, welche gleiche Schwärzung hervorbringen
Fluoresceïnammonium [2])	522	15 Sec.	1 : 30
Fluoresceïnsilber	526	1	1 : 5
Homofluoresceïnammonium	532	15	1 : 25
Homofluoresceïnsilber	532	1	1 : 2
Dichlorfluoresceïnammonium (i. Phtalsäurerest chlor.)	544	10	1 : 30
Dichlorfluoresceïnsilber	544	2	1 : 15
Tetrachlorfluoresceïnammonium (i. Phtalsäurerest chlor.)	544	5	1 : 25
Tetrachlorfluoresceïnsilber	544	1	1 : 5
Tetrabromfluoresceïnammonium (i. Phtalsäurerest brom.)	544	5	1 : 25
Tetrabromfluoresceïnsilber	544	1	1 : 5
Thiodichlorfluoresceïn	560	10	1 : 25
Thiodichlorfluoresceïnsilber	560	5	1 : 10
Dibromfluoresceïnammonium . . .	544	2	1 : 10
Dibromfluoresceïnsilber (i. Phtalsäurerest brom.)	544	1	1 : 2
Tetrabromfluoresceïnammonium (i. Resorcin brom.)	548	1	1 : 5
Tetrabromfluoresceïnsilber	548	1	1 : 1
Dijodfluoresceïnammonium (i. Resorcin jod.)	550	1	1 : 1
Dijodfluoresceïnsilber	550	1	5 : 1
Tetrajodfluoresceïnammon. (i. Resorcin jod.)	560	1	2 : 1
Tetrajodfluoresceïnsilber	560	1	5 : 1
Dichlortetrabromfluoresceïnammonium	565	5	1 : 20
Dichlortetrabromfluoresceïnsilber . .	565	1	1 : 2
Dichlortetrajodfluoresceïnammonium .	578	1	1 : 2
Dichlortetrajodfluoresceïnsilber . . .	578	1	1 : 1
Tetrachlortetrabromfluoresceïnammon.	568	2	1 : 10
Tetrachlortetrabromfluoresceïnsilber .	568	1	1 : 5
Tetrachlortetrajodfluoresceïnammon. .	589	1	1 : 5
Tetrachlortetrajodfluoresceïnsilber . .	589	1	1 : 2
Octobromfluoresceïnammonium . . .	568	2	1 : 10
Octobromfluoresceïnsilber	568	1	1 : 5
Tetrabromtetrajodfluoresceïnammon.	589	1	1 : 5
Tetrabromtetrajodfluoresceïnsilber . .	589	1	1 : 2
Thiodichlortetrabromfluoresceïnamm. .	565	2	1 : 5
Thiodichlortetrabromfluoresceïnsilber .	565	1	1 : 2
Thiodichlortetrajodfluorammonium .	595	1	1 : 5
„ „ silber . . .	595	1	1 : 2

1) Bei der sehr grossen Breite der Sensibilisationsstreifen ist eine genaue Bestimmung der Lage des Maximums nicht möglich.

2) Die verschiedenen Alkalisalze der Eosinfarbstoffe haben dieselbe Wirkung.

Tafel zur Veranschaulichung der sensibilisirenden Wirkung der Eosinfarbstoffe (bei kurzer und langer Exposition).



Alle jodirten Fluoresceïne sensibilisiren bedeutend besser als die analog zusammengesetzten chlorirten, resp. bromirten Fluoresceïne.

Die Silbersalze aller Eosinfarbstoffe wirken wesentlich besser, als die Alkalisalze derselben, auch zeichnen sich dieselben von den Alkalisalzen besonders dadurch aus, dass sich die Empfindlichkeit der damit sensibilisirten Platten weiter ins Roth hinein erstreckt. Ferner ist die Blauempfindlichkeit im Verhältniss zu der Empfindlichkeit der sensibilisirten Stelle eine geringere.

Die besten Sensibilisatoren unter allen Eosinfarbstoffen sind Tetrajodfluoresceïn (Erythrosin) und Dijodfluoresceïn; weniger gut wirken die in den Resorcinresten jodirten und ausserdem im Phtalsäurerest chlorirten, bromirten oder geschwefelten Fluoresceïne wie Dichlortetrajodfluoresceïn und Tetrabromtetrajodfluoresceïn, sowie Thiodichlortetrajodfluoresceïn.

Bedeutend schlechter wirken die in den Resorcinresten bromirten Fluoresceïne, noch schlechter die in den Resorcinresten bromirten und ausserdem auch im Phtalsäurerest substituirten Fluoresceïne und am schlechtesten die nur im Phtalsäurerest substituirten Fluoresceïne, sowie die Muttersubstanz, das Fluoresceïn selbst.

Nach H. W. Vogel sensibilisiren diejenigen Farbstoffe am besten, welche am lichtempfindlichsten sind. In der That sind die besten Sensibilisatoren Tetrajodfluoresceïn und Dijodfluoresceïn auch am lichtempfindlichsten, die schlechtesten Sensibilisatoren, die im Phtalsäurerest substituirten Fluoresceïne und das Fluoresceïn selbst am lichtechtesten. Auffallend ist nun die ganz wesentlich grössere sensibilisirende Wirkung und Lichtempfindlichkeit der jodirten vor den analog zusammengesetzten bromirten Fluoresceïnen, z. B. Tetrajodfluoresceïn und Tetrabromfluoresceïn, Tetrachlortetrajodfluoresceïn und Tetrachlortetrabromfluoresceïn.

Ich glaube diese Thatsache folgendermaassen erklären zu können: Sämmtliche nur Chlor oder Brom (z. B. Tetrachlorfluoresceïn, Tetrabromfluoresceïn) oder auch Chlor und Brom gemeinschaftlich enthaltende Derivate des Fluoresceïns (z. B. Dichlortetrabromfluoresceïn, Tetrachlortetrabromfluoresceïn) fluoresciren stark.

Dagegen fluoresciren alle nur Jod, oder Chlor und Jod, oder Brom und Jod gemeinschaftlich enthaltende Derivate des Fluoresceïns (Dijod-, Tetrajod-, Tetrachlortetrajod-, Tetrabromtetrajodfluoresceïn) entweder gar nicht oder kaum merkbar.

Die von einem Körper absorbirten Strahlen können bekanntlich umgesetzt werden in Fluorescenz, Phosphorescenz, Wärme und chemische Wirkung. Bei den fluorescirenden Eosinfarbstoffen wird also ein grosser Theil des absorbirten Lichtes zur Fluorescenzerzeugung in Anspruch genommen; bei den nicht fluorescirenden Eosinfarbstoffen dagegen kann alles absorbirte Licht in chemische Wirkung oder Wärme umgesetzt werden.

In der That sind die am stärksten fluorescirenden Eosinfarbstoffe die schlechtesten Sensibilisatoren.

In nachstehender Reihe ist eine Anzahl fluorescirender Eosinfarbstoffe nach der Stärke ihrer Fluorescenz zusammengestellt (der am stärksten fluorescirende Farbstoff voran):

Fluorescenz gleich stark: Fluoresceïn, Dichlorfluoresceïn, Tetrachlorfluoresceïn, Tetrabromfluoresceïn — im Phtalsäurerest substituirt,
Dibromfluoresceïn, in den Resorcinresten bromirt,
Tetrabromfluoresceïn, in den Resorcinresten subst.

Vergleicht man diese Reihe mit den Angaben über die sensibilisirende Wirkung der Eosinfarbstoffe (siehe Tabelle p. 468), so findet man, *dass die sensibilisirende Kraft der Eosinfarbstoffe mit Abnahme der Fluorescenz wächst.*

Gleiches Verhalten beobachtete ich bei dem dem Fluoresceïn verwandten Homofluoresceïn. Auch hier fluoresciren die Halogenderivate weniger stark als die Muttersubstanz und sensibilisiren dementsprechend kräftiger.

Resultate.

1) Die von Krüss zuerst bei halogensubstituirten Phtaleïnen beobachtete Proportionalität der Verschiebungen der Absorptionsstreifen und der Zahl der substituirten Atome bildet nicht die Regel, sondern die Ausnahme.

2) Die Verschiebung der Absorptionsstreifen der Eosin-

farbstoffe hängt nicht nur von der Zahl der substituirten Atome, sondern auch von ihrer Stellung ab.

3) Die Verschiebungen sind demnach bei den Eosinfarbstoffen verschieden, je nachdem das substituirende Element in den Phtalsäurerest oder in die Resorcinreste des Fluoresceïns eintritt (bei Beobachtung der wässrigen Lösung). Ferner spielt die Stellung des substituirenden Elementes im Phtalsäurerest eine erhebliche Rolle. Von Einfluss ist ferner das Lösungsmittel.

4) Das Verbleichen der Eosinfarbstoffe am Licht beruht auf einem durch das Licht beförderten Reductionsprocess.

5) Die sensibilisirende Kraft der Eosinfarbstoffe hängt wesentlich ab:

a) von der Lichtempfindlichkeit der Farbstoffe, je unechter derselbe ist, um so kräftiger ist dieselbe,

b) von der Umsetzung der Lichtstrahlen in andere Wirkungen. Je mehr lebendige Kraft derselben zur Erzeugung anderer als chemischer Action verbraucht wird, desto geringer ist die letztere.

Organ. und photochem.-spectralanalyt. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin, Juni 1890.